

صلاة الاضلاع



دانشگاه صنعتی اصفهان  
دانشکده شیمی

ستتزر و شناسایی نانوکاتالیزورهای پالادیوم تثبیت شده بر پایه سیلیکا با استفاده از دو نوع لیگاند  
جدید و کاربرد آن در واکنش‌های سوزوکی و سونوگاشیرا

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

منیره زرقانی

استاد راهنما  
دکتر مهران غیائی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی خانم منیره زرقانی

تحت عنوان

ستز و شناسایی نانوکاتالیزورهای پالادیوم تثبیت شده بر پایه سیلیکا با استفاده از دو نوع لیگاند جدید و کاربرد آن در واکنش‌های سوزوکی و سونوگاشیرا

در تاریخ ۱۳۸۹/۸/۱۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر مهران غیاثی

استاد راهنمای پایان نامه

دکتر شادپور ملک پور

استاد مشاور پایان نامه

دکتر کاظم کرمی

استاد داور

دکتر سید محمد قریشی

استاد داور

دکتر بیژن نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

## تشکر و قدردانی

پروردگارم را شاکرم که دست یاری او هر لحظه در نشیب و فراز صخره‌های سخت زندگی مرا از اندیشه‌ی پرتگاه‌های ناسپاسی واگذاشته است و چگونه می‌توان شکر او به جای آورد حال آنکه خود توفیق سپاس‌گزاری از او محتاج شکر دیگر است و با کدام زبان به سپاس پردازم که گردش زبان به سپاس خود نیازمند تشکر است. بی‌کران‌ترین سپاس‌ها نثار پدر و مادر مهربانم، به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه‌ی ایثار و از خودگذشتگی. صمیمانه‌ترین سپاس‌ها تقدیم به همسر عزیزم، به پاس عاطفه‌ی سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار بهترین پشتیبان است.

و اما زلال‌ترین سپاس‌ها تقدیم به استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مهران غیائی که درس آموختن در مکتب ایشان را مایه‌ی مباهات خویش می‌دانم. و همچنین مراتب امتنان خویش را به جناب آقای دکتر ملک پور تقدیم می‌کنم. و از دو استاد ارجمندم آقایان دکتر کرمی و دکتر قریشی که بازخوانی و داوری پایان‌نامه‌ی حاضر توسط این دو بزرگوار مایه‌ی افتخار اینجانب است، تشکر می‌کنم. همچنین بر خود لازم می‌دانم از زحمات بی‌دریغ سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده، جناب آقای دکتر نجفی، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. در خاتمه از دوستان عزیزم و هم‌اتاقی‌های خوبم که لحظاتم بی‌وجودشان رنگی نداشت، صمیمانه سپاس گزارم.

منیره زرقانی

پاییز ۱۳۸۹

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات

و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه

متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به همه خوبان زندگیم که

صمیمانه

دوستشان دارم.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
یازده	فهرست جداول
دوازده	فهرست شکل‌ها
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- معرفی کاتالیزور
۲	۲-۱- تاریخچه
۴	۳-۱- دسته بندی سیستم‌های کاتالیزوری
۵	۱-۳-۱- کاتالیزور همگن
۵	۲-۳-۱- کاتالیزور ناهمگن
۵	۴-۱- خصوصیات کاتالیزور ناهمگن
۶	۱-۴-۱- فعالیت
۶	۲-۴-۱- گزینش پذیری
۷	۳-۴-۱- پایداری
۷	۵-۱- اجزاء سازنده کاتالیزور
۷	۱-۵-۱- فاز فعال
۷	۲-۵-۱- ارتقاء دهنده
۸	۳-۵-۱- پایه کاتالیزور
۸	۶-۱- مکانیسم عمل کاتالیزورهای ناهمگن
۹	۷-۱- معرف‌های تثبیت شده
۱۲	۸-۱- سیلیکا
۱۳	۹-۱- واکنش‌های کوپلاژ کرین-کرین
۱۳	۱-۹-۱- واکنش سوزوکی
۱۶	۲-۹-۱- گزارش‌های ارائه شده در زمینه انجام واکنش سوزوکی
۲۳	۳-۹-۱- واکنش سونوگاشیرا
۲۵	۴-۹-۱- گزارش‌های ارائه شده در زمینه انجام واکنش سونوگاشیرا
۲۸	۱۰-۱- هدف طرح
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۰	۱-۲- مواد مصرفی

۳۰	۲-۲- تجهیزات و دستگاه‌های استفاده شده.....
۳۱	۳-۲- مراحل انجام کار در این پروژه.....
۳۱	۱-۳-۲- تهیه Si-Pro- NH <sub>۲</sub> .....
۳۲	۲-۳-۲- تهیه Si-Cyanuric-Cl.....
۳۲	۴-۲- سنتز لیگاند کاربنی N-هتروسیکل تثبیت شده روی بستر سیلیکا.....
۳۲	۱-۴-۲- تهیه IL-NH <sub>۲</sub> .....
۳۳	۲-۴-۲- تهیه SiO <sub>۲</sub> -Cyanuric-IL.....
۳۳	۳-۴-۲- تهیه SiO <sub>۲</sub> -Cyanuric-NHC Pd.....
۳۴	۵-۲- کاربرد آمینواسید سیستین به عنوان لیگاند روی بستر سیلیکا.....
۳۴	۱-۵-۲- تهیه متیل استر سیستین.....
۳۴	۲-۵-۲- تهیه SiO <sub>۲</sub> -Cyanuric-Cysteine.....
۳۵	۳-۵-۲- تهیه SiO <sub>۲</sub> -Cyanuric-Cys Pd.....
۳۵	۶-۲- انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیزورهای سنتز شده.....
۳۶	۷-۲- انجام واکنش سونوگاشیرا توسط کاتالیزورهای سنتز شده.....
	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری</b>
۳۸	۱-۳- هدف.....
۳۹	۲-۳- سنتز نانو کاتالیزور پالادیوم با استفاده از لیگاند کاربنی N-هتروسیکل.....
۴۳	۱-۲-۳- آنالیز FT-IR.....
۴۴	۲-۲-۳- آنالیز ICP.....
۴۵	۳-۲-۳- تجزیه گرمایی TG.....
۴۶	۴-۲-۳- آنالیز SEM.....
۴۸	۵-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....
۴۸	۶-۲-۳- آنالیز مساحت سطح ویژه (BET).....
۴۸	۳-۳- انجام واکنش سوزوکی با کاتالیزور کاربن پالادیوم.....
۵۲	۱-۳-۳- بهینه کردن دما.....
۵۲	۲-۳-۳- بهینه کردن زمان.....
۵۲	۳-۳-۳- بهینه کردن حلال واکنش.....
۵۳	۴-۳-۳- بهینه کردن مقدار باز.....
۵۳	۵-۳-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور.....
۵۵	۶-۳-۳- باز یافت کاتالیزور.....
۵۶	۷-۳-۳- مکانیسم واکنش سوزوکی.....
۶۰	۴-۳- انجام واکنش سونوگاشیرا با کاتالیزور کاربن پالادیوم.....
۶۲	۱-۴-۳- بررسی اثر نسبت مولی یدوینزن به فنیل استیلن.....
۶۲	۲-۴-۳- بررسی اثر دما بر پیشرفت واکنش.....



۶۲.....	۳-۴-۳- بررسی اثر حلال بر پیشرفت واکنش.....
۶۳.....	۳-۴-۴- بررسی اثر زمان بر پیشرفت واکنش.....
۶۴.....	۳-۴-۵- بررسی اثر میزان کاتالیزور.....
۶۵.....	۳-۴-۶- بازیافت کاتالیزور.....
۶۵.....	۳-۴-۷- مکانیسم واکنش.....
۶۶.....	۳-۵-۵- سنتز نانو کاتالیزور پالادیوم با استفاده از لیگاند آمینو اسید سیستین.....
۷۲.....	۳-۵-۱- آنالیز FT-IR.....
۷۳.....	۳-۵-۲- آنالیز CHNS.....
۷۴.....	۳-۵-۳- آنالیز ICP.....
۷۴.....	۳-۵-۴- تجزیه گرمایی TG.....
۷۵.....	۳-۵-۵- آنالیز SEM.....
۷۵.....	۳-۵-۶- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....
۷۸.....	۳-۵-۷- آنالیز مساحت سطح ویژه (BET).....
۷۸.....	۳-۶-۶- انجام واکنش سوزوکی با کاتالیزور پالادیوم با لیگاند سیستین.....
۸۰.....	۳-۶-۱- بهینه کردن زمان.....
۸۰.....	۳-۶-۲- بهینه کردن دما.....
۸۰.....	۳-۶-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور.....
۸۱.....	۳-۶-۴- بازیافت کاتالیزور.....
۸۲.....	۳-۶-۵- مکانیسم واکنش.....
۸۴.....	۳-۷-۷- انجام واکنش سونوگاشیرا با کاتالیزور پالادیوم با لیگاند سیستین.....
۸۴.....	۳-۸-۸- نتایج حاصله از انجام این پروژه.....
۸۶.....	مراجع.....
۹۳.....	چکیده انگلیسی.....

## فهرست جداول

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۷	۱-۱- نتایج واکنش سوزوکی با مشتقات آریل کلرید.....
۲۲	۱-۲- نتایج واکنش سوزوکی توسط کاربن پالادیوم N-هتروسیکل روی بستر سیلیکا.....
۲۷	۱-۳- نتایج بدست آمده از کاربرد لیگاندهای حجیم در واکنش سونوگاشیرا.....
۴۸	۳-۱- مساحت سطح ویژه (BET).....
۵۲	۳-۲- نتایج بهینه سازی دما در واکنش سوزوکی.....
۵۲	۳-۳- نتایج بهینه سازی زمان در واکنش سوزوکی.....
۵۳	۳-۴- نتایج بهینه سازی حلال در واکنش سوزوکی.....
۵۴	۳-۵- نتایج بهینه سازی مقدار باز مصرفی در انجام واکنش سوزوکی.....
۵۴	۳-۶- نتایج بهینه سازی مقدار کاتالیزور کاربن پالادیوم در واکنش سوزوکی.....
۵۵	۳-۷- واکنش سوزوکی با مشتقات آریل هالید و واکنشگر فیل برونیک اسید.....
۵۶	۳-۸- نتایج مربوط به بازیافت کاتالیزور کاربن پالادیوم در واکنش سوزوکی.....
۶۳	۳-۹- بررسی اثر دما بر پیشرفت واکنش سونوگاشیرا.....
۶۳	۳-۱۰- بررسی اثر حلال بر پیشرفت واکنش سونوگاشیرا.....
۶۴	۳-۱۱- نتایج بهینه سازی زمان در واکنش سونوگاشیرا.....
۶۴	۳-۱۲- بررسی تاثیر میزان کاتالیزور در واکنش سونوگاشیرا.....
۶۵	۳-۱۳- نتایج بازیافت کاتالیزور در واکنش سونوگاشیرا.....
۶۶	۳-۱۴- نتایج واکنش سونوگاشیرا یا مشتقات آریل هالید.....
۷۴	۳-۱۵- تجزیه عنصری (CHNS).....
۷۸	۳-۱۶- مساحت سطح ویژه (BET).....
۸۰	۳-۱۷- نتایج بهینه سازی زمان در واکنش سوزوکی.....
۸۱	۳-۱۸- نتایج بهینه سازی مقدار کاتالیزور در واکنش سوزوکی.....
۸۲	۳-۱۹- نتایج مشتقات مختلف آریل هالید در واکنش سوزوکی.....
۸۱	۳-۲۰- نتایج بازیافت کاتالیزور در واکنش سوزوکی.....

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۱۲	۱-۱- تشکیل سطح باردار شده روی یک بستر اکسید.....
۱۴	۲-۱- واکنش سوزوکی با واکنشگر BBN-۹.....
۱۴	۳-۱- سنتز دی‌آریل‌ها توسط سوزوکی.....
۱۵	۴-۱- برهم‌کنش اوربیتال‌های $\pi$ دو گروه آریل در حالت سیس با یکدیگر.....
۱۵	۵-۱- مکانیسم واکنش سوزوکی.....
۱۶	۶-۱- واکنش سوزوکی با مشتقات آریل کلرید.....
۱۷	۷-۱- لیگاندهای فسفینی بچ‌ولد.....
۱۸	۸-۱- واکنش سوزوکی با لیگاندهای فسفینی.....
۱۹	۹-۱- واکنش سوزوکی با کاربن پالادیوم.....
۱۹	۱۰-۱- کمپلکس هموزن کاربن پالادیوم.....
۲۰	۱۱-۱- واکنش سوزوکی توسط کاربن پالادیوم بر روی سطح پلیمر پلی‌استایرن.....
۲۰	۱۲-۱- کاربن پالادیوم سنتزی روی سطح پلیمر پلی‌استایرن.....
۲۰	۱۳-۱- واکنش سوزوکی کمپلکس کاربن پالادیوم تثبیت شده روی بستر پلیمر.....
۲۱	۱۴-۱- واکنش تثبیت کمپلکس پالادیوم روی بستر پلیمر.....
۲۱	۱۵-۱- واکنش سوزوکی توسط کاربن پالادیوم N-هتروسیکل روی بستر سیلیکا.....
۲۲	۱۶-۱- کمپلکس کاربن پالادیوم N-هتروسیکل روی بستر سیلیکا.....
۲۳	۱۷-۱- نانوذرات پالادیوم روی بستر پلیمری.....
۲۳	۱۸-۱- واکنش انجام شده توسط سونوگاشیرا.....
۲۴	۱۹-۱- مکانیسم واکنش سونوگاشیرا.....
۲۵	۲۰-۱- مکانیسم واکنش سونوگاشیرا در غیاب فلز مس.....
۲۶	۲۱-۱- واکنش سونوگاشیرا توسط کمپلکس پالادیوم روی بستر Clay.....
۲۶	۲۲-۱- کمپلکس پالادیوم با یک لیگاند سه‌دندانه کاربونی صلب.....
۲۷	۲۳-۱- واکنش سونوگاشیرا توسط لیگاندهای حجیم فن‌آنتراسنیل‌ایمیدازول.....
۲۸	۲۴-۱- واکنش سونوگاشیرا در حضور کاتالیزور انتقال فاز.....
۲۸	۲۵-۱- کاتالیزور انتقال فاز.....
۳۱	۱-۲- $\text{SiO}_2\text{-Pro-NH}_2$ .....
۳۲	۲-۲- $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-Cl}$ .....
۳۲	۳-۲- $\text{IL-NH}_2$ .....
۳۳	۴-۲- $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-IL}$ .....
۳۳	۵-۲- $\text{SiO}_2\text{-Cyanuric-NHC Pd}$ .....

۳۴	۶-۲- متیل استر L-سیستین
۳۴	۷-۲- SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cysteine
۳۵	۸-۲- SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cys Pd
۳۶	۹-۲- واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور کاربن Pd روی بستر سیلیکا
۳۶	۱۰-۲- واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور Si-Cyanuric-Cys Pd
۳۷	۱۱-۲- واکنش سونوگاشیرا توسط کاربن پالادیوم روی بستر سیلیکا
۳۸	۱-۳- ساختار SiO <sub>2</sub> -Pro -NH <sub>2</sub>
۳۹	۲-۳- ساختار SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cl
۳۹	۳-۳- واکنش سنتز مایع یونی با سر آمین دار
۴۰	۴-۳- طیف FT-IR ترکیب مایع یونی با سر آمینی
۴۰	۵-۳- ساختار SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-IL
۴۱	۶-۳- ساختار کاتالیزور کاربن پالادیوم
۴۲	۷-۳- مراحل سنتز کاتالیزور کاربن پالادیوم
۴۳	۸-۳- شمایی از کاتالیزور سنتز شده روی بستر سیلیکا
۴۵	۹-۳- طیف‌های FT-IR
۴۶	۱۰-۳- طیف TG کاتالیزور کاربن پالادیوم
۴۷	۱۱-۳- تصاویر SEM مربوط به مراحل مختلف سنتز کاتالیزور کاربن پالادیوم
۴۹	۱۲-۳- تصویر TEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر
۴۹	۱۳-۳- تصویر TEM با بزرگ‌نمایی ۲۰۰ نانومتر
۵۰	۱۴-۳- واکنش سوزوکی با واکنشگرهای یدوینزن و فنیل برونیک اسید
۵۱	۱۵-۳- کروماتوگرام GC واکنش سوزوکی مربوط به کاتالیزور کاربن پالادیوم
۵۱	۱۶-۳- طیف MS ترکیب دی فنیل
۵۷	۱۷-۳- کاهش پالادیوم (۲+) به پالادیوم (۰) توسط ترکیب اورگانوبوران
۵۸	۱۸-۳- مکانیسم تشکیل کاربن و کاهش پالادیوم (۲+) به پالادیوم (۰) توسط لیگاند کاربن
۵۹	۱۹-۳- مکانیسم واکنش سوزوکی
۶۰	۲۰-۳- واکنش سونوگاشیرا با واکنشگرهای فنیل استیلن و یدوینزن
۶۱	۲۱-۳- کروماتوگرام GC واکنش سونوگاشیرا
۶۱	۲۲-۳- طیف MS دی فنیل استیلن
۶۲	۲۳-۳- طیف MS دی فنیل استیلن
۶۷	۲۴-۳- مکانیسم کاهش پالادیوم (۲+) به پالادیوم (۰) توسط یون استات
۶۳	۲۵-۳- مکانیسم پیشنهادی واکنش سونوگاشیرا
۶۹	۲۶-۳- واکنش استری شدن ترکیب L-سیستین
۶۹	۲۷-۳- طیف‌های FT-IR ترکیب‌های L-سیستین و متیل استر L-سیستین

۷۰	.....SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cys ساختار	۲۸-۳
۷۰	.....SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cys Pd ساختار	۲۹-۳
۷۱	.....SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cys Pd ستنز کاتالیزور	۳۰-۳
۷۲	..... SiO <sub>2</sub> -Cyanuric-Cys Pd کاتالیزور	۳۱-۳
۷۳	.....FT-IR طیف‌های	۳۲-۳
۷۵	.....TG کاتالیزور پالادیوم	۳۳-۳
۷۶	.....SEM تصاویر مربوط به مراحل مختلف ستنز کاتالیزور پالادیوم	۳۴-۳
۷۷	.....TEM با بزرگ‌نمایی ۱۵۰ نانومتر	۳۵-۳
۷۷	.....TEM با بزرگ‌نمایی ۳۰۰ نانومتر	۳۶-۳
۷۸	.....واکنش سوزوکی با واکنشگرهای فنیل برونیک‌اسید و یدوبنزن	۳۷-۳
۷۹	.....GC کروماتوگرام واکنش سوزوکی	۳۸-۳
۸۳	.....مکانیسم واکنش سوزوکی	۳۹-۳
۸۴	.....GC کروماتوگرام واکنش سونوگاشیرا	۴۰-۳

## چکیده:

در این پروژه با استفاده از دو لیگاند جدید هر کدام با خواص و ویژگی‌های متفاوت نانوذرات پالادیوم به صورت تثبیت شده روی بستر سیلیکا سنتز شده، سپس از نانو کاتالیزور سنتزی برای انجام واکنش‌های سوزوکی و سونوگاشیرا استفاده شد. بر این اساس پروژه در دو بخش اجرا شد. مراحل اولیه ساخت نانو کاتالیزورها مشابه با یکدیگر بود. بدین ترتیب که ابتدا بستر توسط ۳-آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان آمین دار شد، سپس سیانوریک کلرید به بستر اصلاح شده اضافه گردید. در ادامه در بخش اول از لیگاند کاربنی N-هتروسیکل استفاده شد. برای ساخت لیگاند کاربنی ابتدا مایع یونی مورد نظر را سنتز کرده و سپس طی انجام یک واکنش، مایع یونی به اتصال دهنده سطح پیوند داده شد، و در نهایت از بر هم کنش بستر اصلاح شده با نمک پالادیوم استات، نانوذرات کاتالیزوری پالادیوم سنتز شد.

در بخش دوم از آمینواسید L-سیستین به عنوان لیگاند کتوردینه کننده استفاده شد. آمینواسید مورد نظر را مستقیماً به اتصال دهنده‌های سطح بستر با انجام یک واکنش پیوند داده، سپس مشابه با بخش اول، نانوذرات پالادیوم روی بستر حامل لیگاند تثبیت شد. با استفاده از روشهای مختلف FT-IR, TG, SEM, TEM, BET, CHN و ICP کاتالیزورهای سنتزی را شناسایی کرده و از این نانو کاتالیزورها در انجام واکنش‌های سوزوکی و سونوگاشیرا استفاده شد. با استفاده از دستگاه‌های GC و GC-MS میزان راندمان و نوع محصول‌ها مشخص شد، و در نهایت بهترین شرایط دمایی و زمانی طی بهینه سازی انجام واکنش‌ها برای هر کاتالیزور به طور معجزا بدست آمد. باز یافت کاتالیزور-ها نیز در این واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد هر دو کاتالیزور سنتزی عملکرد بالایی را در انجام واکنش‌ها دارند.

## کلمات کلیدی

نانو کاتالیزور، کاتالیزور ناهمگن، پالادیوم، لیگاند کاربنی N-هتروسیکل، آمینواسید L-سیستین و واکنش سوزوکی، واکنش سونوگاشیرا

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ معرفی کاتالیزور<sup>۱</sup>

سرعت یک واکنش شیمیایی عامل بسیار مهمی است که کارایی ابزار و مواد شیمیایی را تعیین می کند، با وجود این، یکی از مسائل پایه‌ای که در شرایط انقلاب علمی و تکنولوژی در برابر شیمی قرار دارد، جستجوی راه‌های جدید برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی است. مسئله حیاتی دیگر در شیمی نوین که ناشی از رشد روز افزون صنایع شیمیایی است، بهبود گزینش پذیری شیمیایی است که در آنها مواد اولیه به فرآورده‌ها تبدیل شوند و مقدار ضایعات کاهش پذیرد. دستیابی به این هدف‌ها تنها با استفاده از روش‌های کارآمد امکان پذیر است، که نخستین و موثرترین آنها استفاده از کاتالیزورها هستند [۱]. کاتالیزور یک ترکیب شیمیایی است که در حضور آن سرعت انجام واکنشی که به لحاظ ترمودینامیکی قابل انجام است افزایش می یابد، بدون آنکه در طول فرایند مصرف شود. کاتالیزورها علاوه بر افزایش سرعت بر گزینش پذیری واکنش‌ها نیز موثر هستند. کاتالیزور مسیر و یا به عبارت دیگر مکانیسم جدیدی را برای واکنش فراهم می کند. در واقع کاتالیزور با کاهش انرژی فعال‌سازی لازم برای انجام یک واکنش مسیر انجام واکنش‌ها را تغییر می دهد. با وجود این کاتالیزورها روی وضعیت ترمودینامیکی واکنش اثری نداشته و سطح انرژی واکنشگرها و فرآورده‌ها و میزان اختلاف بین آنها همواره ثابت است [۲].

#### ۱-۲ تاریخچه

نخستین اندیشه‌های علمی درباره کاتالیزور در قرن نوزدهم میلادی مطرح شد. کیرشهف<sup>۲</sup> با بررسی هیدرولیز نشاسته در مجاورت اسید و تبدیل آن به گلوکز در سال ۱۸۱۴ اولین مطالعات تجربی را، در زمینه کاتالیزور انجام داد و بدین ترتیب کاتالیزورها عرصه‌ی جدیدی را در شیمی ایجاد کردند [۳].

<sup>۱</sup>- Catalyst

<sup>۲</sup>- Kirchhoff

سال ۱۸۱۷ هامفری داوی<sup>۱</sup>، گزارش‌های جدیدی را در زمینه فعالیت کاتالیزورها ارائه کرد. وی متوجه شد که با وارد کردن یک قطعه سیم پلاتین در مخلوطی از هوا و گاز ذغال، پلاتین گرم می‌شود و این پدیده را این‌گونه توجیه کرد که در این آزمایش بدون این که ماهیت شیمیایی سیم پلاتین تغییر کند یک واکنش اکسایش در حال انجام است. در سال ۱۸۲۰ ادموند داوی<sup>۲</sup> ذرات پلاتین را جایگزین سیم پلاتین کرد و متوجه شد که اکسایش به راحتی در دمای اتاق انجام می‌گیرد. در ادامه فعالیت‌ها، دوبراینر<sup>۳</sup> در سال ۱۸۲۳ با بررسی‌های بیشتر متوجه شد بخار اتانل با اکسیژن در حضور پلاتین واکنش داده و استیک‌اسید حاصل می‌شود. هنری<sup>۴</sup> در سال ۱۸۲۴ نشان داد در فعل و انفعال هیدروژن و اکسیژن ترکیبی مانند اتیلن می‌تواند به عنوان بازدارنده و خنثی‌کننده نقش پلاتین عمل کرده و از این فعل و انفعال جلوگیری کند. فعالیت‌ها در زمینه کاتالیزور پلاتین ادامه پیدا کرد تا این که پرگرین فیلیس<sup>۵</sup> در سال ۱۸۳۱ اکسایش  $SO_2$  به  $SO_3$  را توسط این کاتالیزور و همچنین مسموم شدن پلاتین توسط هیدروژن سولفید را گزارش کرد.

بعد از آن پیشرفت در زمینه کاتالیزور به روشهای علمی و تکنیکی محدود گردید و کشف کاتالیزورهای جدید صرفاً با شانس و تصادف همراه بود. به عنوان مثال، دماسنجی در مخلوط گرم سولفوریک اسید و نفتالین تصادفاً توسط گروب<sup>۶</sup> شکسته شد و جیوه آزاد شده از آن نفتالین را اکسید و آن را به انیدریدفتالیک تبدیل کرد و بدین صورت جیوه به عنوان کاتالیزور در این فرایند شناخته شد [۳]. در سال ۱۸۸۸ لودویگ<sup>۷</sup> تبدیل هیدروکربن در فاز بخار به مخلوط هیدروژن و کربن مونوکسید در حضور نیکل را گزارش کرد. در همان سال مطالعات دیوئر<sup>۸</sup> در زمینه جذب و واجذب اکسیژن روی ذغال، منجر به پیدایش مفاهیم جدیدی مثل جذب شیمیایی، جذب فیزیکی در علم شیمی شد.

ساباتیه<sup>۹</sup> و ایپاتیف<sup>۱۰</sup> در اوایل قرن بیستم فعالیت‌های نوینی را در زمینه واکنش‌های آلی انجام دادند. در اولین دهه قرن بیستم هابر و میتاش<sup>۱۱</sup> از هیدروژناسیون کاتالیزوری نیتروژن، موفق به سنتز آمونیاک شدند.

در سال ۱۸۳۶ برزیلیوس<sup>۱۲</sup> به بررسی اکتشافات انجام شده پرداخت. وی با مطالعه کارهای انجام شده طی ۳۰ تا ۴۰ سال، متوجه وجوه مشترکی در واکنش‌های شیمیایی گزارش شده گردید و چنین اظهار نظر کرد که «... من باید آن را توان کاتالیزوری مواد بنامم که واکنش‌ها توسط این توان کاتالیزوری انجام می‌شود. در واقع توان کاتالیزوری به این

۱- Hamfry Davy

۲- Edmond Davy

۳- Dobreiner

۴- Henry

۵- Pergreen Philips

۶- Grobe

۷- Ludwing

۸- James Dewar

۹- Sabatieh

۱۰- Ipatief

۱۱- Habber and Mitasch

۱۲- Bersilios



معناست که کاتالیزورها موادی هستند که بدون شرکت در واکنش قادر به فعال ساختن واکنش دهنده‌ها در دمایی هستند که بدون حضور کاتالیزور انجام واکنش در آن دما به کندی انجام می‌گیرد.»

با پیشرفت در عرصه کاتالیزورها و تفکیک کاتالیزورها به همگن و ناهمگن، اولین کاربردهای صنعتی کاتالیزورها در سال ۱۹۲۳ با هیدروژن‌دار کردن کربن‌منواکسید، به وسیله کاتالیزور ناهمگن  $ZnO-Cr_2O_3$  به منظور تولید صنعتی متانل توسط یک شرکت آلمانی با ظرفیت روزانه بین ۱۰ تا ۲۰ تن آغاز شد [۳].

در سال ۱۹۳۷ ترکیب‌های آلومینوسیلیکات برای نخستین بار توسط هودری<sup>۱</sup> به عنوان کاتالیزور برای کراکینگ صنعتی نفت به کار برده شدند. از سال ۱۹۳۷ به بعد، روش‌های کاتالیزوری پالایش نفت، شامل چند فرایند شیمیایی، به طور گسترده در نقاط مختلف جهان شناخته شدند. امروزه کراکینگ گرمایی نفت در مجاورت بنتونیت یا در مجاورت آلومینوسیلیکات‌های مصنوعی صورت می‌گیرد. کشف کاتالیزور زیگلرنا<sup>۲</sup> در سال ۱۹۵۲ رخدادی بسیار مهم در عرصه عرصه صنایع پلیمر به شمار می‌رود. به کمک این کاتالیزور توانستند ساختارهای ویژه‌ای از پلیمرها را که پیکربندی مشخصی دارند تهیه کنند [۱].

در سال‌های اخیر، کالاهای گوناگون شیمیایی با ارزش سالانه بیش از ۳/۲ تریلیون دلار با استفاده از کاتالیزورها و روش‌های گوناگون تهیه می‌شوند. تولید این حجم از مواد بدون استفاده از کاتالیزورهای مختلف ممکن نیست و بی‌شک بدون کاتالیزورها بشر در تهیه مواد مختلف مورد نیاز خود مانند کود شیمیایی، دارو، لیاف پلیمری و ... با کمبود شدید روبرو خواهد شد. در واقع ۹۰ درصد همه‌ی مواد شیمیایی در مرحله‌ای از تولید مواد اولیه خود به استفاده از کاتالیزور نیاز دارند [۳].

همچنین پدیده کاتالیز می‌تواند نقش عمده‌ای را در حل بسیاری از مسائل مربوط به حفظ محیط زیست ایفا کند. غربال‌های کاتالیزوری به صورت لوله‌هایی که از توری فلزی یا سرامیک انباشته شده‌اند و عوامل کاتالیزوری درون آنها قرار داده شده است در موارد گوناگون به کار گرفته می‌شوند. از جمله کاربرد این گونه کاتالیزورها، کاربرد آنها در آگزوز اتومبیل‌ها، در دودکش کارخانجات و پساب‌های صنعتی و حتی خانگی در جهت حذف مواد سمی و آلوده کننده‌ها را می‌توان نام برد [۱].

### ۳-۱ دسته‌بندی سیستم‌های کاتالیزوری

یکی از عمومی‌ترین دسته‌بندی‌های کاتالیزورها، دسته‌بندی این ترکیب‌ها بر اساس فازی است که در آن واکنش انجام می‌شود. بر این اساس کاتالیزورها را به دو دسته همگن<sup>۳</sup> و ناهمگن<sup>۴</sup> (هموژن و هتروژن) تقسیم‌بندی می‌کنند:

الف) وقتی کاتالیزور با واکنش دهنده‌ها در یک فاز باشند و هیچ مرز فازی بین آنها وجود نداشته باشد، واکنش کاتالیزوری را همگن یا یکنواخت می‌نامند.

۱- Houdry

۲- Zigler and Nata

۳- Homogeneous

۴- Heterogeneous

ب) وقتی یک مرز فازی، کاتالیزور را از واکنش دهنده‌ها جدا می‌کند، از کاتالیز شدن هتروژن یا ناهمگن صحبت به میان می‌آید.

اما در این دو دسته تمام کاتالیزورها گنجانده نمی‌شوند، یکی از گروه‌های بسیار مهم از مواد که در این تقسیم‌بندی قرار نمی‌گیرند آنزیم‌ها هستند. آنزیم‌ها نه کاتالیزورهای همگن و نه ناهمگن هستند. این بیوکاتالیزورها عهده‌دار انجام واکنش‌های مهم و پیچیده‌ای هستند که بدون حضور آنها هیچ یک از اشکال حیات نمی‌توانست وجود داشته باشد. این مولکول‌های بسیار بزرگ و پیچیده، از جنس پروتئین هستند به همین خاطر زمانی که در شرایط واکنش قرار می‌گیرند یک کلونید چربی دوست ایجاد می‌کنند. این نوع کاتالیزور با خواص ویژه خود مشخص می‌شوند، و به همین سبب بطور جداگانه طبقه‌بندی می‌شوند [۴].

### ۱-۳-۱ کاتالیزور همگن

در این نوع از کاتالیزورها، به دلیل هم‌فاز بودن واکنشگرها و کاتالیزور، میزان فعالیت کاتالیزور در افزایش سرعت واکنش بسیار بالاست. فعالیت بالای این گونه کاتالیزورها در نتیجه افزایش بر خوردهای مؤثر بین واکنش دهنده‌ها و ذرات فعال کاتالیزوری می‌باشد. این نوع کاتالیزورها در دو حالت فاز گازی و فاز مایع واکنش‌ها را کاتالیز می‌کنند. اما از مهم‌ترین مشکلاتی که همواره در استفاده از این گونه کاتالیزورها مطرح است مشکل جداسازی و بازیافت این دسته از ترکیب‌ها از مخلوط نهایی واکنش و نیز احتمال آلودگی محیط واکنش به لیگاند و فلز است که کاربرد این نوع کاتالیزورها را محدود می‌کند [۵].

### ۱-۳-۲ کاتالیزور ناهمگن

در واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن، کاتالیزور مورد استفاده در فازی متفاوت با گونه‌های واکنشگر قرار دارد. در سنتز کاتالیزورهای ناهمگن اغلب از یک بستر جامد استفاده می‌شود که مواضع فعال کاتالیزوری روی این سطح قرار می‌گیرند. مواد واکنش دهنده که معمولاً گازی یا مایع هستند در تماس با سطح این گونه کاتالیزورها واکنش کرده و ایجاد محصول می‌کنند. بنابراین در کاتالیزورهای ناهمگن خواص شیمیایی سطح ماده انتخاب شده در نحوه عمل کاتالیزور بسیار مؤثر خواهد بود [۵].

### ۱-۴-۱ خصوصیات کاتالیزور ناهمگن

در صنایع امروز کاتالیزورها جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. بخصوص در صنعت نفت و پتروشیمی، بخش عظیمی از فرایندها بصورت کاتالیزوری، به‌ویژه کاتالیزورهای ناهمگن انجام می‌شود. بنابراین شناخت خصوصیات این نوع کاتالیزورها حائز اهمیت است.

۱-۴-۱ فعالیت<sup>۱</sup>

واکنش‌های شیمیایی اغلب در دو نوع راکتور کاتالیز می‌شوند: راکتورهای پیوسته<sup>۲</sup> و راکتورهای ناپیوسته<sup>۳</sup>. بسته به این که واکنش در چه راکتوری انجام می‌گیرد، فعالیت کاتالیزوری متفاوت است. فعالیت کاتالیزور در ارتباط با سرعت واکنش تا رسیدن به مرحله تعادل مطرح می‌شود.

تفاوت فعالیت‌های کاتالیزوری در محاسبات نظری در نظر گرفته می‌شود. محاسبه درصد تبدیل<sup>۴</sup>، ساده‌ترین روش در بررسی فعالیت کاتالیزورها می‌باشد. به ویژه هنگامی که کاتالیزورها از نظر خصوصیات به هم نزدیک باشند یعنی دارای دارای درصد یکسانی از فلز باشند، از طریق بدست آوردن درصد تبدیل می‌توان گفت کدام کاتالیزور نسبت به دیگری از نظر فعالیت مناسب‌تر است. به گونه‌ای که درصد تبدیل بالا نشان از فعالیت بالای کاتالیزور در افزایش سرعت انجام واکنش بوده است.

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{\text{مقدار ماده واکنشگر تبدیل شده}}{\text{مقدار ماده واکنشگر اولیه}} \times 100$$

۱-۴-۲ گزینش پذیری<sup>۵</sup>

همواره در انجام یک واکنش شیمیایی جدا از محصول‌های اصلی واکنش یک سری محصول‌های جانبی تولید می‌شوند که مطلوب نبوده و حذف این سری ترکیب‌ها از مخلوط واکنش گاهی به سختی انجام می‌گیرد. کاتالیزورها با گزینش‌پذیری بالا این توانایی را دارند که طی انجام فعل و انفعال شیمیایی از سنتز محصول‌های جانبی جلوگیری کرده و درصد بیشتر محصول را به تولید محصول اصلی واکنش اختصاص دهند.

گزینش معمولاً به شرایط انجام فرایند شیمیایی نظیر فشار، دما و ترکیب‌های شرکت‌کننده در واکنش بستگی دارد، همچنین طبیعت کاتالیزور نیز بر گزینش نوع محصول‌های تولیدی بسیار مؤثر است. گزینش معمولاً بر حسب درصد مصرف‌شونده‌ای که از آن محصول موردنظر حاصل می‌شود و نیز میزان تولید این محصول تعریف می‌شود و معمولاً تابعی از درجه تبدیل و شرایط فعل و انفعال است.

$$\text{گزینش} = \frac{\text{مقدار محصول تشکیل شده}}{\text{مقدار ماده اولیه تبدیل شده}}$$

در برابری گزینش و فعالیت یک کاتالیزور در صورتی که در یک فعل و انفعال تنوع محصول‌ها زیاد باشد، گزینش پذیری کاتالیزور بر فعالیت آن ترجیح داده می‌شود. در این گونه واکنش‌ها با تغییر سایر شرایط واکنش مثلاً افزایش دما، میزان فعالیت کاتالیزور را نیز افزایش می‌دهند هر چند که معمولاً افزایش دما باعث کاهش عمر کاتالیزور می‌شود.

---

۱- Activity

۲- Contineous

۳- Uncontineous

۴-Conversion

۵-Selectivety

### ۱-۴-۳ پایداری<sup>۱</sup>

حفظ میزان فعالیت و گزینش پذیری یک کاتالیزور، در طول زمان و طی انجام فرایندهای مختلف شیمیایی پایداری کاتالیزور تعریف می‌شود. اکثر کاتالیزورهای ناهمگن هنگامی که در آزمایشگاه یا در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند با گذشت زمان از میزان فعالیتشان کم می‌شود. در واقع پایداری یک کاتالیزور ارتباط مستقیم با فعالیت آن دارد. عواملی که فعالیت را تحت تأثیر قرار می‌دهند، پایداری کاتالیزور را هم به مرور زمان تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. امروزه تکنیک‌های فراوانی در جهت سنتز کاتالیزورهایی که دارای طول عمر بالا با حفظ قدرت فعالیت خود هستند ارائه شده‌اند و تلاش برای ساخت چنین کاتالیزورهایی و کاربرد آنها در صنعت همچنان ادامه دارد. در ساخت کاتالیزور ناهمگن دو مسئله بسیار مهم فعالیت کاتالیزور و خواص مکانیکی فیزیکی و شیمیایی حتماً باید مورد توجه قرار داد. علاوه بر این، باید در نظر گرفت که کاتالیزور در دما و فشار عملی بتواند بر سرعت واکنش تا حد قابل قبولی تأثیرگذار باشد [۶].

### ۱-۵ اجزاء سازنده کاتالیزور

کاتالیزور ممکن است از یک فاز شیمیایی ساده تشکیل شده باشد، مانند آلومینا (برای هیدروژناسیون) یا یک سیم پلاتین (برای اکسیداسیون غیرانتخابی)، اما این حالت به ندرت پیش می‌آید. معمولاً یک کاتالیزور ناهمگن از دو جزء یا بیشتر و به ندرت از اجزاء خیلی زیاد تشکیل می‌شود. این اجزاء در یکی از سه قسمت تشکیل دهنده کاتالیزور یعنی فاز فعال<sup>۲</sup>، ارتقاءدهنده<sup>۳</sup> و پایه<sup>۴</sup> قرار می‌گیرند.

### ۱-۵-۱ فاز فعال

فاز فعال مسئول فعالیت کاتالیزور بوده و اهمیت ویژه‌ای در انجام واکنش دارد.

### ۱-۵-۲ ارتقاءدهنده

ارتقاءدهنده‌ها به موادی اطلاق می‌شود که به خودی خود فعالیت کاتالیزوری ندارند. هر چند که از این مواد در ساخت کاتالیزور به مقدار کم (معمولاً کمتر از ۱۰ درصد) استفاده می‌شود، حضور این ترکیب‌ها در کنار کاتالیزور باعث بهبود خواص کاتالیزور از نظر فعالیت، گزینش پذیری و نیز پایداری می‌شوند. در واقع یک ارتقاءدهنده با جلوگیری از تجمع ذرات کوچک فاز فعال در طی کاربرد باعث حفظ خواص کاتالیزوری ذرات می‌شود. ارتقاءدهنده‌های الکترونی در فاز فعال حل شده و خاصیت الکترونی آن را تغییر می‌دهند این نقش را اکسید پتاسیم در کاتالیزور-های سنتز آمونیاک به خوبی نشان می‌دهد، ارتقاءدهنده‌های مقاوم در برابر مسموم کننده‌ها از فاز فعال در برابر مسمومیت

۱- Stability

۲- Active Phase

۳- Promoter

۴- Support